

활성화된 플라이애쉬 혼입콘크리트의 철근부식거동에 관한 전기화학적 연구

Electrochemical Studies on the Corrosion Performance of Steel Embedded in Activated Fly Ash Blended Concrete

송 하 원* 이 창 흥** 이 근 주** 벨루사라스와티***
Song, Ha-Won Lee, Chang-Hong Lee, Kewn Chu Velu, Saraswathy

Abstract

The use of fly ash to replace a portion of cement has resulted significant savings in the cost of cement production. Fly ash blended cement concretes require a longer curing time and their early strength is low when compared to ordinary Portland cement(OPC) concrete. By adopting various activation techniques such as physical, thermal and chemical method, hydration of fly ash blended cement concrete was accelerated and thereby improved the corrosion-resistance of concrete. Concrete specimens prepared with 10-40% of activated fly ash replacement were evaluated for their open circuit potential measurements, weight loss measurements, impedance measurements, linear polarization measurements, water absorption test, rapid chloride ion penetration test and scanning electron microscopy (SEM) test and the results were compared with those for OPC concrete without fly ash. All the studies confirmed that up to a critical level of 20-30% replacement; activated fly ash cement improved the corrosion-resistance properties of concrete. It was also confirmed that the chemical activation of fly ash better results than the other methods of activation investigated in this study.

요 지

시멘트 대체 재료로서 플라이애쉬의 사용은 시멘트 생산비용을 절감시키는 효과를 창출하였다. 반면에 플라이애쉬 혼입콘크리트는 OPC에 비해 상대적으로 긴 양생시간과 초기강도의 발현 저하를 들 수 있어 이의 해결을 위해 물리적 방법, 온도 및 화학적 방법 등과 같은 다양한 활성화 기술의 적용을 통하여 플라이애쉬 혼입 콘크리트의 수화를 가속시킬 수 있고, 콘크리트의 부식 저항성을 향상시킬 수가 있다. 본 연구에서는 10~40%의 치환률을 가진 활성화된 플라이애쉬 시편을 통해 개방 회로형 전위측정(Open circuit potential measurement)을 수행하였고, 투수시험, 급속염화물침투시험 및 SEM(Scanning electron microscopy)촬영을 통해 OPC 콘크리트와 비교·분석 하였다. 또한, 치환률의 임계범위 20~30%의 경우에 있어서 활성화된 플라이애쉬를 사용한 콘크리트가 열화저항성에 있어서 개선효과가 나타나고 있음을 확인 하였다. 또한 플라이애쉬를 화학적으로 활성화시킨 경우가 본 연구에서 수행된 다른 활성화 방법들에 비해 더욱 좋은 결과를 나타나고 있음도 확인하였다.

Keywords : reinforcement corrosion; fly ash activation; activated fly ash cement; corrosion resistance; electrochemical studies

핵심 용어 : 철근부식, 플라이애쉬, 활성화, 활성화된 플라이애쉬 시멘트, 부식 저항성, 전기화학적 연구

* 정희원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 교수

** 학생회원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 박사수료

*** 정희원, 인도국립중앙전기화학연구소 책임연구원

E-mail : lch1730@yonsei.ac.kr 02-2123-2806

• 본 논문에 대한 토의를 2008년 12월 31일까지 학회로 보내 주시면 2009년 3월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

1. 서 론

건설 산업에 있어서 혼합시멘트의 개발 및 사용은 비용절감, 에너지 절약, 환경보호 및 자원보존적 측면에서 가속화 되고 있다. 혼화재의 일종인 플라이애쉬는 발전소의 열 병합과정에서 발생된 규산질계 재료이며, 최근에 이르러 콘크리트의 시멘트 대체재로서 각광 받고 있는데 OPC(ordinary Portland cement) 콘크리트 혹은 모르타에 일부를 치환시켜 적용한 플라이애쉬 콘크리트는 그 성능 면에서도 괄목할만한 거동을 보인다. 최근의 플라이애쉬에 대한 연구는 OPC와의 유사성을 확립하기 위해서 역학적 분쇄, 온도 활성화 및 알칼리 활성화 등의 특별한 처리를 수행하여야 하는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁻²⁾ 플라이애쉬에 Ca(OH)₂와 소량의 Na₂SiO₃를 첨가하여 활성화 시키는 방법이 보고되었고,⁽¹⁾ 알칼리 활성화의 경우는 응결 및 경화를 가속시키는 효과를 가진다고 보고되기도 하였다.⁽³⁾ 몇몇 연구들은 15~60%의 치환률을 가진 플라이애쉬 모르타의 시험을 통해 치환률 60%인 경우에서 강도 및 평균 입자직경의 분포가 OPC와 대등한 관계를 유지시킨다고 보고하였으며⁽⁴⁻⁶⁾ 50%의 치환률을 가진 플라이애쉬 콘크리트는 염소이온의 투수성을 감소시킨다는 연구결과⁽⁷⁾ 및 플라이애쉬 항목의 증가로 인해 임계염소이온농도를 감소시킨다는 연구도 수행되었다.⁽⁹⁾ 또한, 플라이애쉬가 탄소(Carbonate) 및 황(Sulfate)⁽⁹⁻¹⁰⁾ 성분을 가지고 있으므로 철근부식을 가속화시킨다는 연구결과가 있었으며, 플라이애쉬 혼입콘크리트의 특성에 관해 물리·역학적 개선에 관한 사항이 그간 광범위하게 연구·보고 되었다.⁽¹¹⁻¹⁴⁾ 비록 대부분의 연구가 콘크리트의 물리·역학적 특성의 개선에 초점을 맞추고 있으나 활성화된 플라이애쉬 혼합콘크리트의 부식거동에 관한 연구는 전무한 실정이며, 실제적으로 활성화된 플라이애쉬 시멘트 콘크리트의 열화 저항성 평가를 위해서는 콘크리트의 물리·역학적 특성에 대한 평가 역시 수반되어야 한다. 기 수행된 연구를 통해서 Macro cell 부식상태에서의 활성화된 플라이애쉬 시멘트 콘크리트의 부식저항특성에 관한 연구가 수행되었으며⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾ 본 연구에서는 표준적으로 사용되는 플라이애쉬를 활성화시키기 위한 물

리·화학적 그리고 온도조절 방법들에 대한 최근자료의 조사를 수행하였고, 다양한 전기·화학적 방법을 사용하여 활성화된 플라이애쉬의 부식저항성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 사용재료

보통포틀랜드시멘트의 경우 ASTM-C50에 근거한 OPC를 사용하였고, 잔골재의 경우는 ASTM-C150의 III등급에 따른 강모래(조립률 2.6)를 사용하였으며, 굵은 골재의 경우 4.75mm보다 크고 10mm보다 작은 골재를 사용하였으며, 조립률이 2.72인 굵은 골재를 사용하였다. 잔골재와 굵은 골재의 비중은 각각 2.41과 2.78이었다. 잔골재와 굵은 골재의 흡수율은 각각 0.5와 0.1%였다. 본 연구에 사용된 배합표를 Table 1에 나타내었다.

2.2 플라이애쉬

플라이애쉬는 인도 Tabilnadu에 위치한 Neyveli Lignite 회사로부터 공급되었다. 플라이애쉬의 비중과

Table 1 Mix proportion used in the study

Constituents	Quantity (kg/m ³)
Ordinary Portland cement	415
Coarse aggregate	1285
Fine aggregate	705
Fly ash 10% by weight of cement	42
Fly ash 20% by weight of cement	84
Fly ash 30% by weight of cement	126
Fly ash 40% by weight of cement	168

Table 2 Composition of OPC and fly ash used in this study

Constituents	OPC (%)	FA (%)
SiO ₂	22.14	64.03
Fe ₂ O ₃	3.35	6.50
Al ₂ O ₃	9.93	15.50
CaO	60.68	4.62
MgO	1.30	3.00
Loss on ignition	2.60	4.35
Insoluble residue	-	2.00

비표면적은 각각 1.9와 127m²/g이었다. 시멘트의 화학적 구성은 Table 2에 나타내었다. 사용 플라이 애쉬는 비활성 상태인 경우와 물리적, 화학적 그리고 온도 제어법을 통한 활성화된 시편을 비교·분석 하였다.

2.3 물리적 활성화

사용 플라이애쉬의 경우 굵은 입자 및 기타 이물질 성분을 제거한 후 제분기를 통해 미립자로 분쇄하였으며, 사용 플라이애쉬의 입자분포는 40~90µm로 측정되었고, 미립자 성분이 굵은 입자에 비해 반응성이 더 나은 것으로 나타났다. 한편, Crow와 Dustan⁽¹⁸⁾의 연구에 의해 미립자 성분의 플라이애쉬가 OPC와 더욱 빨리 반응한다고 연구되기도 하였다. 따라서 일정 부피의 플라이애쉬를 얻기 위해서는 분쇄방법을 사용하는 것이 가장 적합한 방법이라 할 수 있겠다.

2.4 온도 제어법

미립자 성분의 플라이애쉬는 한 시간 동안 흑연 용기에 900~1000℃의 온도로 유지하였다. 이후에 상온으로 온도 저하 후, 플라이애쉬의 미립자 성분을 조사하였다. 활성화 처리과정 중 C와 S 그리고 기타 불순물 들은 온도활성화에 따라 제거되었다. 한편, Mastufugi 등⁽¹⁹⁾은 OPC와 혼합된 플라이애쉬에 고온처리를 할 경우, 플라이애쉬의 비표면적이 20에서 130m²/g으로 증가한다고 보고하였다.

2.5 화학적 활성화

미립분의 플라이애쉬는 수산화나트륨 용액을 통한 화학적 활성화로 처리하였고, 이후 플라이애쉬를 추출

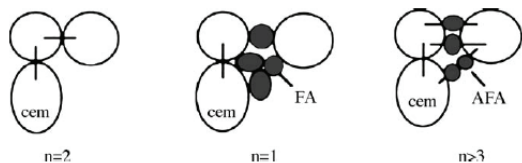


Fig. 1 Fly ash and activated fly ash effects on cement particles connection⁽²²⁾(n, number of connecting points)

및 건조시켰다. 더욱이 CaO (시멘트 중량당 5%)가 배합중에 첨가되었으며, 화학적 활성화는 다음과 같은 이유로 수행되었다.

(1) 플라이애쉬내의 유리질 섬유의 표면층이 조밀하고 화학적으로 안정적이므로 이 층으로 인해 플라이 애쉬내의 공극, 흡수부, 비결정질 등 내부 성분의 보호를 수행하게 되므로 높은 활성을 가지게 된다.⁽²⁰⁾

(2) 이는 높은 Si와 Al 그리고 낮은 Ca로 형성된 실리카 알루미늄 유리질계로 형성되어 있다. 즉, 형성된 결합으로 인해 활성화 될 때 분해를 시킨다. 수산 화칼슘의 첨가와 높은 염기성으로 인해, 조밀했던 외부층이 파괴되고 활성 핵(active core)이 노출되어지게 된다. OPC 세공용액의 경우, pH는 상대적으로 낮으며 따라서, 유리질 표면상의 부식속도가 아주 느리게 되는 것이다. 만약, 수산기이온(OH⁻)이 충분하다면, 실리카 알루미늄 유리질 결합이 급격하게 분해될 것이고, 다수의 활성체들이 생성하게 될 것이며, 명백히 용액상태의 pH값이 플라이애쉬의 활성화에 중요한 인자이다.⁽²¹⁾

활성화된 플라이애쉬 입자는 연결도(degree of connection)의 증가로 인해 시멘트 입자보다 작다 (Fig. 1). 그리고 시멘트 입자사이에서 비균질의 형태로 응고를 하면서, 시멘트로 발현된다.

여기서, AFA(As-received fly ash): 비활성화 상태의 플라이애쉬, PFA(Physically activated fly ash): 물리적 활성화시킨 플라이애쉬, TFA(Thermally activated fly ash): 온도제어로 활성화시킨 플라이애쉬, CFR(Chemically activated fly ash): 화학적 활성화시킨 플라이애쉬

2.6 사용 기법

2.6.1 투수실험(Water permeability test)

투수성은 수분의 침투 혹은 다른 물질에의 저항을 위한 콘크리트 저항능력의 측정 지표이다. 투수성은 흡수실험이나 초기표면 흡수실험(initial surface absorption test)을 통해 측정되어질 수 있는데, 본 연구에서는 ASTM C 642-90에 주어진 건조로⁽²²⁾에서의 과정에 의해 공극 간격을 간접적으로 측정하는

수분흡수방법으로서의 공극도를 조사하였다. 본 실험에서는 각 배합당 100mm × 100mm × 100mm 크기의 동일 콘크리트 시편 2개씩을 타설하였고, 탈형 후 시편은 수중 양생을 실시하였다. 실험은 전체 공극도에 있어서의 양생효과를 관찰하기 위해 7, 28, 및 90일의 3등급으로 양생기간을 두었으며, 각 양생기간의 종료시에 시편은 양생실로부터 꺼내어 기건 양생을 실시한 후 시편의 표면 수분을 제거하였다. 이후, 시편을 건조로에서 100±10℃의 온도로 48시간동안 가열한 후 상온에서 실험을 수행하였고, 시편 중량은 정밀도 1g의 전자저울을 이용하여 측정하였다. 이후 다시 시편을 수중에 1시간 동안 침수하였으며 증가된 시편무게를 측정하였다. 투수계수는 다음의 식(23)을 이용하여 계산되었다.

$$K_a = \frac{[Q/A]^2}{t} \quad (1)$$

여기서, K_a 는 투수계수이며, Q 는 시간 t 에서의 건조로 시편에 의해 흡수된 수분량, 그리고 A 는 $t=60$ 분에서의 수분 흡수된 콘크리트 시편의 전체 표면적이다. 그리고 투수계수는 각기 다른 플라이애쉬 치환률에 따라 각각 계산되었다.

2.6.2 급속염소이온 침투실험

해양환경에 노출된 콘크리트 구조물의 장기거동특성을 평가하기 위한 지표 중의 하나로써 염소이온 침투성을 들 수 있다. 콘크리트내의 염소이온의 침투는 이항, 확산등의 메커니즘에 의해 전파되게 되며, 전기장의 적용을 통해 확산이 낮아지면 투수는 가속화됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 ASTM C 1202의 방법을 통해 실험을 수행하였다. 콘크리트는 85mm 직경에 50mm의 두께를 가진 시편을 사용하였으며, 플라이애쉬의 혼입유무를 변수로 두고 28일간 양생시킨 시편을 사용하였다. 한편, 28일 양생이후 60V의 전압을 가한 RCPT 실험을 통해 염소이온 확산을 가속시켰다. 또한, 직경 90mm, 길이 100mm의 두 개의 PVC 용기가 콘크리트 시편의 양쪽으로 고정되었는데, 한쪽에는 3%의 NaCl 용액을 저장하였고, 다른 한쪽

에는 0.3%의 NaOH 용액을 삽입하였다. 양쪽 용기에는 티타늄 기질의 불용성 양극(Titanium Substrate Insoluble Anode(TSIA))을 용액 내에 삽입하였다. NaCl 용액 칸막이는 전원 공급장치 중 음극에 연결시켰고, NaOH의 경우는 양극에 연결시켰으며, 공급전류는 30분에서 6시간까지 측정하였다. 또한, 염소이온의 혼입 및 온도는 매 30분마다 측정하였으며 전류의 사용과 시간에 따른 염소이온의 투수성은 6시간동안 측정하였다.

2.6.3 전위-시간 측정실험

직경 50mm와 높이 50mm를 가진 원형 철근-모르터 시편(1:3, w/c=0.45)이 사용되었으며, OPC와 치환률 10~40%를 가진 비활성화된 플라이애쉬 및 활성화된 플라이애쉬 시편을 변수로 두었다. 모든 시편은 증류수에서 28일간 양생되었는데, 이후에 시편을 꺼내어 건조한 후 개방회로형 전위실험(Open circuit potential measurements)을 위해 3%의 NaCl 용액에 침수하였다. 철근의 전위는 고주파수를 사용한 포화제일수은전극(Saturated Calomel Electrode)을 이용하여 측정하였다. 콘크리트 시편은 부식을 가속화하기 위해서 3%의 NaCl 용액상에서 15일의 건조기간과 15일의 습윤양생을 실시하였다. 측정방법은 ASTM C 876-1995⁽²⁴⁾의 방법을 따랐고, 측정에 있어서 철근의 전위는 30일 간격으로 측정하였으며 1년간 측정을 실시하였다. 또한 철근 부식을 가속화시키고자 침수용액을 2주 간격으로 교체하였으며, 전위측정은 OPC와 플라이애쉬 치환 콘크리트 모두 대기온도 30±1℃에서 측정하였다.

2.6.4 무게 감량법 측정

실험은 OPC와 치환률 10~40%를 가진 활성화된 플라이애쉬 철근-모르터 시편을 사용하였으며, 시편 직경은 55mm 높이 60mm의 시편을 사용하였다. 철근은 6mm의 직경과 45mm의 길이를 가지고 시편의 중앙에 삽입하였다. 초기에 철근은 염산으로 세척하였으며, 아세톤으로 닦은 후에 2차 증류수를 이용하여 다시 세척한 후 건조시켰다. 또한, 철근의 초기무게는 철근이 콘크리트에 삽입되기 직전에 측정되어졌다. 사

용 모르타 시편은 1:3의 배합비를 가지며, W/C는 0.45로 배합하였으며, 진동다짐을 수행하였고, 타설 후 24시간이 지난 후에 탈형을 실시하였으며, 불순물의 침입을 막기 위해 증류수에서 28일간 수중 양생하였다. 양생기간 종료 후에 철근부식을 가속화 시키고자 모든 시편을 다시 3%의 NaCl 용액에 침수시켰다. 상기 염수용액에 15일간 수중 양생 후에 다시 15일간 건조하였다. 노출기간 종료후에는 시편을 분쇄하여 삽입된 철근부위를 산용액으로 세척하였다. 세척 후 철근의 무게를 재 측정하였고, 이에 따른 철근 손실무게가 계산되어졌다. 계산된 철근 손실량을 통해 부식률이 다음식에 따라 결정되어졌다.

$$\text{Corrosion-rate(mmpy)} = \frac{87.6 \times \text{철근손실무게}(mg)}{\text{단위중량}(g/cm^3) \times \text{면적}(cm^2) \times \text{시간}(h)}$$

여기서, mmpy는 mm/year이다.

2.6.5 선형 분극 저항법

선형 분극저항법은 콘크리트내 철근의 즉각적인 부식률을 결정하기 위한 방법으로서 이미 잘 알려진 방법이다. 선형의 Stern-Geary 영역내에서 철근의 분극저항 R_p 를 측정하기 위해서, 10~30mv 범위인 소량의 가압전위(ΔE)를 통해 평형을 이루는 분극점을 구한다. 측정 전류는 30초~5분 간격으로 측정되어졌다. R_p 의 값은 발생된 전압을 전류로 나누어 계산하였다. R_p 의 정확도를 높이기 위해 철근의 음극 및 양극으로부터 발생된 전위를 평균하여 나타냈다.

2.6.6 전기화학적 임피던스 측정법

철근/콘크리트 계면에서의 부식문제는 매우 복잡하며, 실험실에서의 가장 적절한 방법으로는 활성화나 확산 및 이중층막 혹은 전기화학적 영역 요소등의 역학적 메커니즘에 관한 정보를 제공하는 임피던스법 등이 있다. 본 시험에서는 앞서 기술된 전위-시간 측정 실험에서 사용했던 시편이 동일하게 사용되었으며, 측정은 전기화학적 임피던스 분석기(Model 6310 EG&G, UK)를 사용한 10 mHz에서 100 kHz 범위내의 주

파수에서 개방회로형 전위측정에 의해 실시되었다. 본 연구에서는 $\pm 10mV$ 의 교류신호에 따른 반응전류와 단계 각도가 다양한 경우의 주파수에 따라 측정되어졌다.

2.6.7 주사전자현미경을 이용한 표면검사

콘크리트의 거동을 결정하기 위해서 콘크리트 입자의 미세구조는 상당히 밀접한 관련이 있다. 그러나 실제적인 콘크리트 미세구조 분석은 몇몇 재료적 정보에 국한되어 온 것이 사실이다. 본 연구에서는 SEM을 사용하여 입자크기, 위상, 공극에 대한 관찰을 통해 미세구조를 분석하였다. 사용 시편으로는 18개월의 노출기간이 경과된 시편에서 철근을 무게 감량법에 의해 제거하였다. SEM분석을 위해 철근 부착주위의 시편을 채취하였고 콘크리트 시편은 매우 미세한 분말로 분쇄된 후 미세분말에 압력을 가하여 환형으로 제작하였다. 이후 환형 미세분말은 Hitachi S 3000 H SEM을 사용하여 각기 다른 조건에서 분석되었다.

3. 결론 및 고찰

3.1 수분 투수 이론

Table 3에는 10~40%의 치환률에 따른 활성화 유무를 변수로 둔 플라이애쉬의 수분 흡수계수를 나타내었다. 결과로부터 전체의 치환률에 대해 활성화된 시편의 흡수계수는 컨트롤 시편인 OPC보다 적은 것으로 나타난 반면, 활성화 시키지 않은 시편의 경우는 OPC보다 모든 경우의 치환률에 대해 높게 나타났다.

Table 3 Comparison of coefficient of water absorption of activated and unactivated fly ash replaced concrete at various percentages

Replacement level	Coefficient of water absorption ($10^{-10} m^2/s$)			
	Unactivated fly ash	Physically activated fly ash	Thermally activated fly ash	Chemically activated fly ash
Control (OPC)	3.86	3.86	3.86	3.86
10%	5.48	3.82	3.72	3.52
20%	5.52	2.86	2.75	2.82
30%	6.45	2.52	2.40	1.69
40%	7.78	2.45	1.95	1.42

3.2 급속 염소이온 침투 시험

Table 4에는 본 연구에서 수행된 RCPT (Rapid Chloride Penetration Test) 실험결과를 제시하였다. 해당 결과로부터, 활성화된 플라이애쉬가 OPC에 비해 침투 특성값이 적은 경향으로 나타났으며, 비활성화된 경우는 더욱 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 또한 치환률의 증가에 따라 침투 특성값이 감소하고 있음도 알 수 있었다.

3.3 전위-시간 연구

Fig. 2~5에는 18개월에 걸쳐 정기적으로 측정한 각종 치환률을 적용한 경우의 시간에 따른 개방 회로형 전위값을 도시하였다. Fig. 2에는 PFA의 치환률이 10%인 경우에 활성화된 시편의 OCP값을 도시하였다. 결과로써 12개월까지 시간에 따라 전위가 증가

Table 4 Charge passed in Coulombs for various percentage of fly ash replaced concretes

Replacement level	Coefficient of water absorption ($10^{-10} m^2/s$)			
	Unactivated fly ash	Physically activated fly ash	Thermally activated fly ash	Chemically activated fly ash
Control (OPC)	1235	1235	1235	1235
10%	1487	1240	1225	1134
20%	1424	1234	1152	843
30%	1240	976	990	647
40%	985	872	840	571

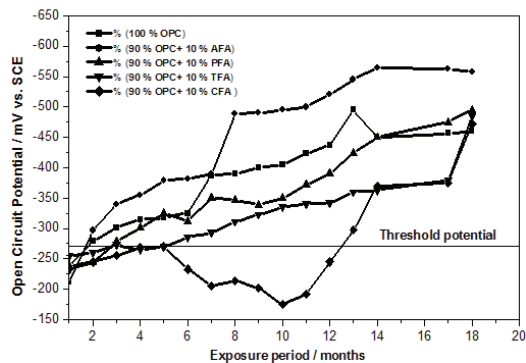


Fig. 2 Open circuit potential vs. time behavior of different activated systems at 10% replacement level

하다가 이후부터는 일정해 짐을 알 수 있으며, 화학적 활성화가 기타의 활성화 방식에 비해 임계 전위량보다 더 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 또한 PFA, AFA 및 OPC의 표준 전극 전위값은 -275mV를 두 달 이내로 상회하는 것으로 나타났으나, TFA의 경우는 5개월이 지나서야 그 값을 상회하는 결과를 보였다. 그리고 TFA와 CFA의 경우는 각각 5개월 및 12개월까지 철근의 전위가 부동태상태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 플라이애쉬의 치환률이 20%인 경우의 시간에 따른 전위값을 도시하였다. CFA와 TFA가 공히 5개월간의 노출기간 이전까지 비활성상태를 유지하다가 이후 -275mV를 상회하는 것으로 나타났다. 반면에 AFA, PFA 및 OPC등은 노출기간 2개월을 직후로 임계전위량을 상회하는 것으로 나타났다.

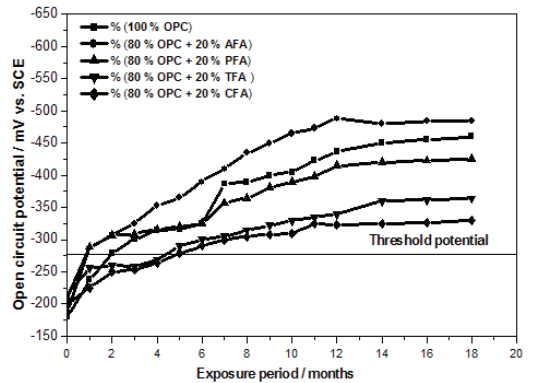


Fig. 3 Open circuit potential vs. time behavior of different activated systems at 20% replacement level

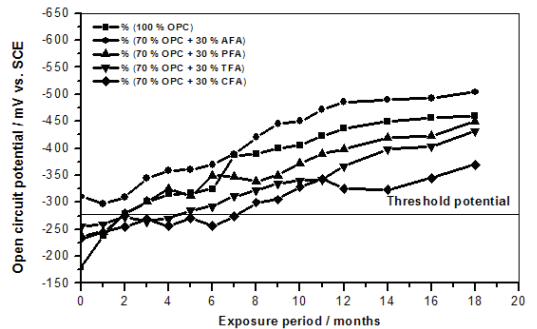


Fig. 4 Open circuit potential vs. time behavior of different activated systems at 30% replacement level

Fig. 4에서는 30%의 치환률을 가진 시편의 데이터를 도시하였다. TFA와 CFA의 경우 6개월까지 철근이 부동태상태를 유지하고 있었고, 직후에 모든 경우의 데이터에 대해서 활성상태로 나타나고 있음을 확인하였다.

Fig. 5에서는 치환률 40%를 가진 시편의 데이터를 비교·분석 하였다. 2개월의 노출기간 이전까지, 모든 데이터가 임계 전위값에 미치지 못하는 결과를 보였다. 따라서, 상기 치환률 10~40%에 따른 Fig. 3~6의 결과를 통해 다양한 활성화방법에 대한 치환률의 허용범위는 20~30%임을 알 수 있다. 30%이상의 치환률의 경우, 콘크리트의 투수성이 증가하였으며 따라서, 콘크리트내의 다수의 염소이온이 철근부로 이동하고 있음을 알 수 있다.

따라서 실험결과로부터 철근의 부동태상태를 유지시키는 순서를 나타내면 다음과 같다.

CFA > TFA > PFA > OPC > AFA

상기 결과로부터, AFA의 경우 다른 방법을 적용한 활성화 플라이애쉬보다 특성이 더욱 저감하는 것을 확인할 수 있다. 또한 이러한 데이터를 통해 콘크리트내 삽입된 철근의 부식저항성을 보강하기위한 플라이애쉬의 활성화는 상당히 중요한 일임을 확인할 수 있다. 또한 PFA와 TFA의 경우 공극 채움효과(pore filling effect)에 의해 부식저항성을 개선시키는 반면, CFA의 경우는 공극 채움효과와 완충효과(buffer effect)

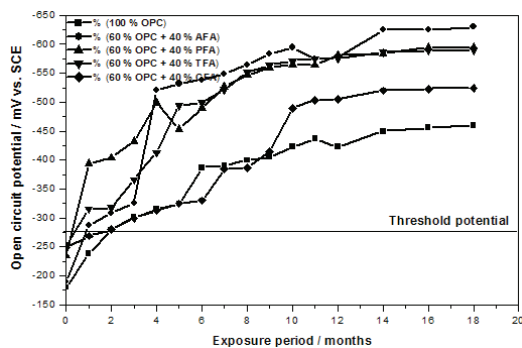


Fig. 5 Open circuit potential vs. time behavior of different activated systems at 40% replacement level

로 인해 철근주변을 강알칼리성 상태로 유지시켜 부식저항성을 개선시킨다고 할 수 있다.

3.4 무게감량법에 의한 부식률 측정

Table 5에는 무게감량법에 의해 OPC와 활성화된 플라이 애쉬를 10~40%로 치환시킨 모르타 시편에 대한 부식률 측정결과를 도시하였다. 표로부터 OPC의 경우, 부식률은 0.0739mmpy였다. 또한 활성화시킨 시편의 부식률은 OPC보다 적은 경향을 나타내었으며, 이로 인해 부식저항성을 개선시키고 있음이 확인되었다. 한편, 치환률 증가에 따라 부식률 역시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, CFA의 경우, 치환률이 10~40%로 증가함에 따라 부식률이 5배 이상 증가하는 것을 알 수 있었으며, 30%의 치환률 증가까지 OPC보다 부식률이 적음을 알 수 있었다. 상기의 결과로부터, 활성화시킨 플라이 애쉬의 경우 미세입자 및 2차 수화반응에 의해 부식저항성을 증가시키는 CSH(Calcium Silicate Hydrate) gel 등의 형성으로 인한 채움효과가 발견되고 있음을 알 수 있다. 반면에 치환률 10%를 가진 비활성화상태의 시편 부식률은 OPC와 유사함을 알 수 있고, 아울러 40%의 치환률을 가진 활성화 및 비활성화 시편의 부식률은 OPC보다 큼을 알 수 있었다. 따라서 이를 통해 개선된 부식저항성을 가지기 위한, 광물학적 구성과 OPC 배합의 관계에서 20~30%의 치환률이 적합한 값을 알 수 있다. CFA의 경우는 다른 활성화방법을 사용한 시편보다 부식률이 적음을 알 수 있다. 예를 들어 30%의 치환률인 경우, 부식률은 0.0494 mmpy였고 이는 PFA나 TFA의 경우보다 값이 적음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 채움효과와는 별도로 화학적 활성화에 의해 CSH gel 형성에 영향을 끼쳐 부식률을 낮게끔 유도하는 효과를 발휘하였다고 사료되어진다.

또한, Table 5에 나타난 바와 같이 18개월의 노출기간동안 CFA를 제외한 전시편에 대해 알칼리도가 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과를 통해 알칼리도가 CFA의 치환률에 따른 활성화 거동에 영향을 끼치고 있지 않음을 뒷받침하고 있다. 즉, 알칼리도의

보존은 측정 노출기간 내에서 고농도의 염소이온에 의해 열화에도 철근의 부동태 피막이 유지되어진 것으로 판단할 수 있다. 또한 Table 5로부터, 100% OPC의 경우, 녹슨 면적이 15%를 차지한 반면, AFA의 경우는 치환률 증가에 따라 확연히 면적이 증가하고 있음을 알 수 있다. 다른 활성화방법을 사용한 경우에 치환률 10~30% 범위에서 녹슨 면적이 OPC보다 낮음을 알 수 있다.

따라서 활성화시킨 플라이애쉬를 통한 부식저항성의 성능향상은 다음과 같은 사항을 필요로 한다. 첫째로, 분자간 결합을 파괴하고 매트릭스내 3차원 신경망구조의 분해를 포함하는 화학적 활성화처리된 플라이애쉬의 필요성을 들 수 있다. 이는 $Ca(OH)_2$ 가 나타났을 때 플라이애쉬내의 SiO_2 의 용해도가 급격히 증가한다는 것으로 판단이 가능하며, 둘째로, 온도 활성화처리의 경우, 플라이애쉬 반응성과 용해도에 영향을 끼친다. Pietersen 등과 Ma 등은 온도를 증가시키면 콘크리트내 매트릭스의 파괴를 가속화시킬 수 있다.

3.5 선형분극저항 측정

Table 6에는 LPR 방법에 의한 실험결과를 기술하였다. 모든 경우의 시편에 대해 분극저항값(R_p)이 OPC보다 크음을 알 수 있고 또한, CFA의 경우는 다른

Table 5 Corrosion rate from gravimetric weight loss measurements

Replacement level	pH	Area rusted (%)	Corrosion rate(mmpy)
100% OPC	12.4	15	0.0739
AFA 10%	12.2	20	0.0688
AFA 20%	12.1	35	0.1267
AFA 30%	12.0	60	0.1955
AFA 40%	11.9	100	0.2102
PFA 10%	12.3	10	0.0362
PFA 20%	12.2	15	0.0534
PFA 30%	12.2	15	0.0681
PFA 40%	12.0	45	0.1567
TFA 10%	12.3	10	0.0245
TFA 20%	12.2	15	0.0431
TFA 30%	12.1	15	0.0543
TFA 40%	12.1	55	0.1235
CFA 10%	12.5	10	0.0152
CFA 20%	12.5	10	0.0362
CFA 30%	12.5	15	0.0494
CFA 40%	12.5	40	0.0852

방법과 비교하여 월등하게 값이 크음을 알 수 있다. 이는 곧 CFA의 경우, 부식전류의 값을 최소화시켜 부식저항성을 강화시키는 효과를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 i_{corr} 의 값이 치환률의 증가에 따라 증가하고 있음도 알 수 있다. 부식률의 등급은 무게 감량법에 의한 결과값보다 적은 것으로 확인되었다. OPC의 경우, 부식률은 0.0304mmpy였으며 10~30%의 치환률을 가진 CFA의 경우에 OPC보다 낮음을 알 수 있었다. 한편, 무게 감량법에 의해 측정된 부식률은 40%의 치환레벨에서 높게 나타났으며, 이는 LPR에서도 임계치환률이 20~30%로 나타나 동일함을 입증할 수 있었다.

3.6 전기화학적 분광법에 의한 부식률

Fig. 6~9에는 Bode plot이 도시되었고, Table 7에는 파라미터가 제시되었다. 결과로부터 플라이애쉬의 치환률이 10%에서 40%로 증가함에 따라 R_{ct} 값은 감소하는 것을 확인하였다. 또한 부식률의 경우, 활성화 방법과 관계없이 모든 40%의 경우에 대해 높은 부식률을 나타내고 있음을 확인하였다. 본 실험에서 OPC의 경우 무게 감량법에 의한 측정값과 유사하게

Table 6 Corrosion rate from gravimetric weight loss measurements

Replacement level	Corrosion potential (E_{corr})(mV)	Polarization resistance (R_p) (Ωcm^2)	Corrosion current density (i_{corr})($\mu A cm^{-2}$)	Corrosion rate(mmpy)
100% OPC	-581	452	2.62	0.0304
AFA 10%	-527	614	4.35	0.0504
AFA 20%	-537	718	5.35	0.0621
AFA 30%	-546	309	9.45	0.1096
AFA 40%	-535	187	15.4	0.1786
PFA 10%	-509	7516	0.50	0.0059
PFA 20%	-523	3110	1.68	0.0195
PFA 30%	-522	2081	1.14	0.0192
PFA 40%	-558	1445	20.9	0.1420
TFA 10%	-440	10630	0.32	0.0037
TFA 20%	-517	3064	1.31	0.0152
TFA 30%	-440	1943	1.56	0.0182
TFA 40%	-549	913	3.09	0.0358
CFA 10%	-481	20620	0.19	0.0023
CFA 20%	-491	4432	0.76	0.0088
CFA 30%	-544	4283	0.71	0.0082
CFA 40%	-555	1210	3.01	0.0349

Table 7 Corrosion rate obtained from impedance method

Replacement level	Charge transfer resistance(R_{ct}) (Ωcm^{-2})	Double layer capacitance (C_{dl}) ($\mu F cm^{-2}$)	Corrosion rate (mmpy)
100% OPC	229	5.17	0.0600
AFA 10%	635	4.19	0.0487
AFA 20%	154	24.87	0.2884
AFA 30%	95	30.66	0.3556
AFA 40%	48	59.00	0.6844
PFA 10%	4225	0.85	0.0098
PFA 20%	3289	0.91	0.0106
PFA 30%	2819	1.43	0.0165
PFA 40%	2447	8.28	0.2400
TFA 10%	2282	0.59	0.0059
TFA 20%	1286	0.51	0.0069
TFA 30%	1273	2.73	0.0317
TFA 40%	380	6.55	0.1807
CFA 10%	5524	1.47	0.0171
CFA 20%	3064	2.39	0.0277
CFA 30%	1516	3.12	0.0362
CFA 40%	1232	16.13	0.1875

부식률이 0.0600mmpy로 나타났다. 기타의 활성 처리된 플라이애쉬의 경우, 치환률 10~30%까지 부식률이 더 적은 것으로 나타나 부식에 대한 저항성이 더 좋은 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 낮은 용량값을 가진 범위에서의 부식저항성이 높게 나타난다는 것은 좋은 활성처리계를 의미한다. 따라서 상기의 결과로부터 20~30% 범위내에서 Capacitance값이 OPC보다 적게 나타나며, 이는 전기화학적 분광법에 의한 플라이애쉬의 최적 치환률 역시 20~30% 범위라는 것을 가능케 한다.

4. 주사전자현미경(SEM)

Fig. 10은 콘크리트 표면으로부터의 입자들의 미세 구조를 보여주고 있다. 이 그림에서는 CSH와 같은 수화물 및 CH 그리고 공극 등이 도시되고 있다.

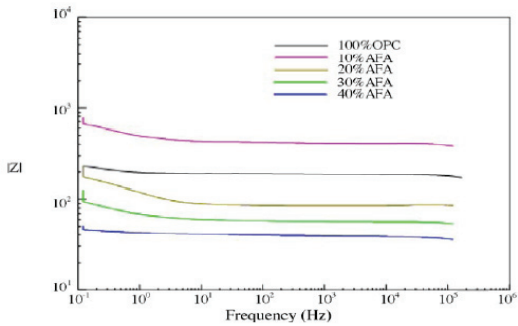


Fig. 6 Bode plot of unactivated fly ash at various replacement levels

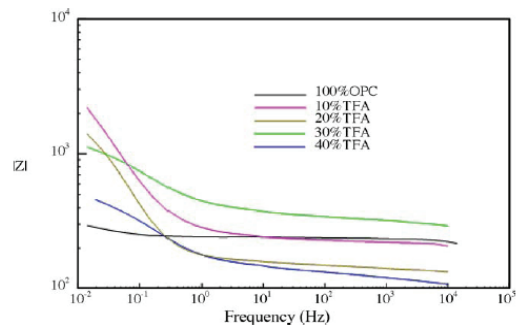


Fig. 8 Bode plot of thermally activated fly ash at various replacement levels

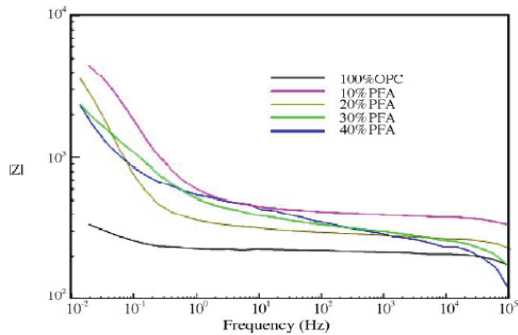


Fig. 7 Bode plot of physically activated fly ash at various replacement levels

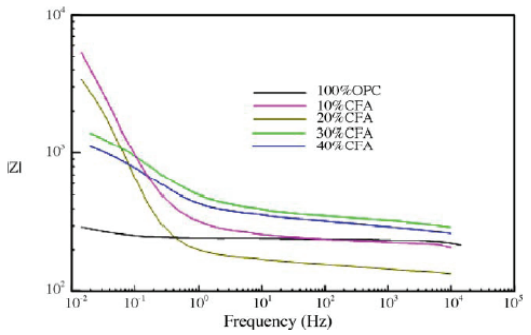


Fig. 9 Bode plot of chemically activated fly ash at various replacement levels.

Fig. 11(a)의 경우 활성화 이전 상태의 플라이애쉬 콘크리트의 미세구조를 도시하고 있다. 사진을 통해 내부에 구형 섬유입자들이 분포되어 있음이 확인되었다. Fig. 11(b)의 경우 비활성 플라이애쉬의 구성성분이 도시되고 있다. 고배율의 사진으로부터 비활성 플라이애쉬의 경우 굵은 입자로 구성되어 있으며, 각기 다른 형태의 입자들이 랜덤하게 분포되어 있음을 확인하였다. 대부분의 입자들이 거친 표면에서 울퉁불퉁한 형태로 있는 것과 달리, 입자 일부는 구형 혹은 달걀형으로 확인되었다. 입자크기는 배율에 따라 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 로 관측되었다.

Fig. 12은 물리적 활성화처리를 한 1500배 배율의 PFA의 사진을 도시하고 있다. 입자크기의 변동폭은 AFA와 비교하여 상당히 큰 것으로 나타나 $0.15\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ 의 분포로 나타났다. 이러한 대형입자의 분포는

다수를 차지하는 미세입자의 물리적 활성화 과정에 따른 융합에 기인한 것으로 사료된다. 또한 PFA의 입자 역시 상당히 거친 표면을 가지고 있었으며, 구형 혹은 달걀형 입자는 관측되지 않았다. PFA의 입자역시 유리질성분에 근거하지만, 물리적 활성화과정을 통하여 꾸준히 파괴되고 있음을 확인하였다.

Fig. 13는 온도 활성화처리를 한 TFA의 사진을 도시하고 있다. 사진을 통해 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 미세입자들이 관측되었고, 이러한 입자들은 온도 활성화처리를 통해 굵은 입자로 형성되었다. 또한 AFA와 비교하여 입자크기가 큰 구형 및 달걀형 입자들도 관측되었다. 입자크기의 변동폭은 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 이었으나, 다수의 입자들이 $2\sim 14\mu\text{m}$ 범위 내에 존재하였다. 그러나 표면형태는 CFA와 비교하여 상대적으로 부드러워서, 거칠거나 침식되지 않았다.

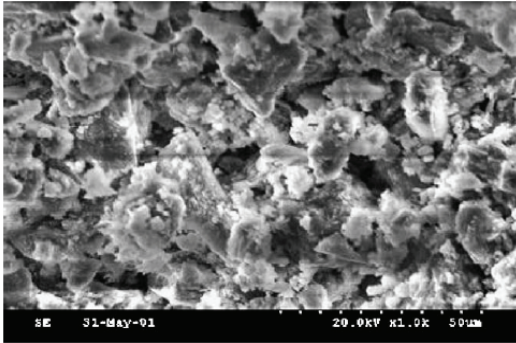


Fig. 10 Scanning Electron microscopic observation (1000× magnification) of OPC concrete after 18 months

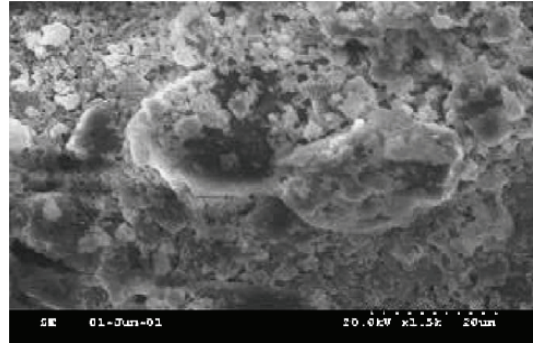


Fig. 12 Scanning electron microscopic observation (1500× magnification) of PFA after 18 months of exposure

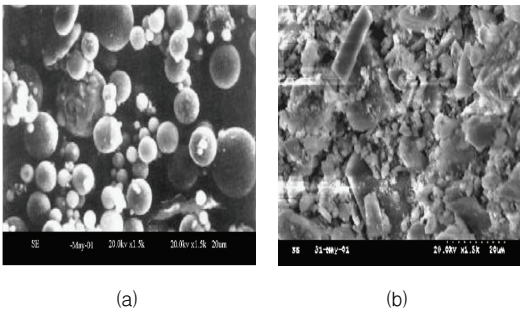


Fig. 11 (a) Scanning electron microscopy (1500× magnification) of AFA before activation. (b) Scanning electron microscopy (1500× magnification) of AFA after 18 months

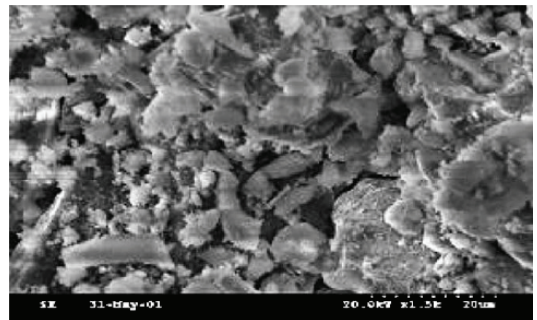


Fig. 13 Scanning electron microscopic observation (1500× magnification) of TFA after 18 months of exposure

Fig. 14에는 표면성분이 거칠거나 침식된 모습을 보이고 있는 CFA의 사진을 도시하고 있다. 사진을 통해 CFA의 경우 입자들이 서로 겹친 상태로 형성되어 있음을 확인하였다. 그러나 입자크기의 분포는 0.5~20 μm 로 나타났으나 대부분의 입자들은 2~10 μm 범위 내에 분포하고 있었다. 또한 거친표면과 입자크기의 분포는 입자간 융합에 있어 가장 유리한 효과적 분포로 판단된다. 따라서 강도의 개선은 포졸란 반응만이 아닌 입자들의 충전 및 천이영역에서의 개선에 의한 결과로 판단되어진다. 상기 촬영사진으로부터 플라이애쉬의 입자크기는 활성화처리로 인해 감소되는 것으로 나타났다. AFA의 경우에 입자크기는 5~50 μm 이고 PFA인 경우 0.15~90 μm , TFA와 CFA의 경우 0.50~20 μm 로 각각 나타났다. 상기의 결과에서 CFA의 입자크기분포가 가장 적은 것으로 나타나 콘크리트의 활성화처리로 인한 조밀한 입자융합에 대해 증명을 가능하게 하였다.

상기 SEM의 결과는 전기화학적 부식측정실험 및 기타 부식측정실험의 경향과도 유사하게 나타났으며, 상기의 연구로부터 SEM촬영분석이 콘크리트내 입자크기를 나타내주는 최우선적 방법중에 하나라고 말할 수 있으며, 연구결과로서 입자크기의 감소순서를 나타내면 다음과 같다.

CFA > TFA > PFA > AFA > OPC

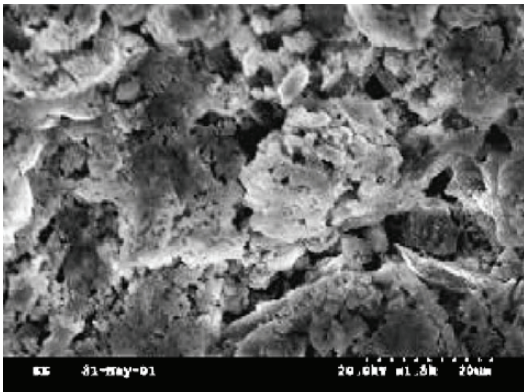


Fig. 14 Scanning electron microscopic observation (1500 \times magnification) of CFA after 18 months

5. 결론

본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) OPC와 비활성화된 플라이애쉬 혼합콘크리트의 경우, 심각한 부식위험을 가지고 있으나, 플라이애쉬의 각종 활성화 방법을 통해 부식저항성이 최대 25배까지 향상되었다.
- 2) 전기화학적 분석방법, 급속염소이온침투시험, 투수시험등의 명확한 상관관계에 대해 분석하였다.
- 3) 활성화된 플라이애쉬의 경우 OPC와 비교하여 부식저항성을 향상시키고 있음을 확인하였다.
- 4) 화학적 활성화처리를 한 플라이애쉬의 경우 부식률, 수분흡수율등이 가장 낮은 것으로 나타나 부식저항성이 가장 큰 방법임을 확인하였다.
- 5) SEM 촬영을 통해 화학적 활성화처리를 한 플라이애쉬의 입자구조를 분석하였고, 가장 적은 입자크기를 가짐으로서 콘크리트의 조밀한 융합의 가속화에 영향을 끼치고 이에 따라 부식저항성을 줄이는 것을 확인하였다.
- 6) 각종 실험을 통해 활성화시킨 플라이애쉬의 최적 치환률의 범위는 20~30%인 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 콘크리트 코리아 연구단 및 사회기반시설 물평가중점연구단의 재정적 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. Yueming, Y. Suhong, W. Zhiyun, Z. Jingyu, Activation of fly ash and its effects on cement properties. *Cem. Conc. Res.* 29, 1999, p. 467.
2. C. Shi, Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes, *Cem. Conc. Res.* 26, 1996, p. 1351.
3. T.R. Naik, S.S. Singh, Influence of fly ash on setting and hardening characteristics of concrete systems, *ACI Mater. J.* 94, 1997, p. 355.
4. J. Paya, J. Monzo, E. Peris-Mora, M.V. Borrachero, R. Tercero, C. Pinillos, Early

- strength development of Portland cement mortars containing air classified fly ashes. *Cem. Conc. Res.* 25, 1995, p. 449.
5. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, Mechanical treatment of fly ashes - Part I: Physico chemical characterization of ground fly ashes, *Cem. Conc. Res.* 25, 1995, p. 1469.
 6. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, E. Gonzalez-Lopez, Mechanical treatment of fly ashes. Part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars, *Cem. Conc. Res.* 26, 1996, p. 225.
 7. T.R. Naik, S.S. Singh, M.W. Hussain, Permeability of concrete containing large amounts of fly ash, *Cem. Conc. Res.* 24, 1994, p. 913.
 8. M. Thomas, Chloride thresholds in marine concrete, *Cem. Concr. Res.* 26, 1996, p. 513.
 9. S. Muralidharan, V. Saraswathy, K. Thangavel, S. Srinivasan, J. Appl. Electrochem. Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete, *J. Applied Electro-chemistry*, 30, 2000, p. 1255.
 10. P.S. Mangat, B.T. Molloy, Influence of PFA, slag and micro silica on chloride-induced corrosion of reinforcement in concrete, *Cem. Conc. Res.* 21, 1991, p. 819.
 11. J. Bai, B.B. Sabir, S. Wild, J.M. Kinuthia, Magn. Strength development in concrete incorporating PFA and metakaolin. *Concr. Res.* 52, 2000, p. 153.
 12. K.O. Ampadu, K. Toril, M. Kawamura, Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste, *Cem. Conc. Res.* 29, 1999, p. 585.
 13. M.M. Salta, in: R.N. Swamy (Ed.), Influence of fly ash on chloride diffusion in concrete, vol. 2, Sheffield Academic Press, Sheffield, 1994, pp. 794-804.
 14. J.P. Behera, B. Sarangi, B.D. Nayak, H.S. Ray, Investigations on the development of blended cements using activated fly ash. *Ind. Concr. J.* 74, 2000, p. 260.
 15. V. Saraswathy, S. Muralidharan, R.M. Kalyanasundaram, K. Thangavel, S. Srinivasan, Evaluation of a composite corrosion inhibiting admixture and its performance in concrete under macro cell corrosion conditions. *Cem. Conc. Res.* 31, 2001, p. 789.
 16. V. Saraswathy, S. Muralidharan, K. Thangavel, S. Srinivasan, Activated fly ash cements: tolerable limit of replacement for durable steel reinforced concrete. *Adv. Cem. Res.* 14, 2002, p. 9.
 17. V. Saraswathy, S. Muralidharan, K. Thangavel, S. Srinivasan, Influence of activated fly ash cements: tolerable limit of replacement for durable steel reinforced concrete. *Cem. Conc. Comp.* 25, 2003, p. 673.
 18. R.D. Crow, E.R. Dunstan, Properties of fly ash concrete, in: S. Diamond (Ed.), Proc. on fly ash incorporation in hydrated cement system, Materials Research Society, Boston, MA, 1981, p. 214.
 19. Y. Matsufuji, H. Kohata, K. Tagaya, H. Teramoto, Y. Okawa, S. Okazawa, in: V.M. Malhotra, Proceedings of the Fourth CANMET/ACI International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, Turkey, ACI, Detroit, MI, SP-132, vol. 1, 3-8 May 1992, p. 351.
 20. R. Fang, T. Zhang, *Cement Lime* 1, 21 (in Chinese), 1992 .
 21. C. Liu, Z. Wen, Monograph on Dam Engineering Concrete (1): Alkali- Aggregate Reactions in Concrete Published (in Chinese), South China University of Technology, 1995, p. 354.
 22. ASTM C 642-80, Standard Test Method for Specific Gravity, Absorption and Voids in Hardened Concrete, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 4, 1995, p. 318.
 23. G. Gopalakrishnan, N.P. Rajamane, M. Neelamegam, J.A. Peter, J.K. Dattatreya, *Ind. Concr. J.* 75, 2001, p. 335.
 24. ASTM C876-1995: Standard Test Method for Half Cell Potentials of Reinforced Steel in Concrete, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 4.

(접수일자 : 2008년 4월 16일)

(심사완료일자 : 2008년 8월 12일)